
NOUVELLE MÉTHODE

POUR LA

Mesure des résistances liquides

PAR

D^r B. ZDANOWSKI

de Nowo-Radomsk, Pologne

NOUVELLE MÉTHODE

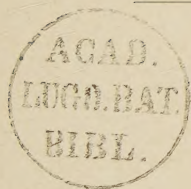
POUR LA

Mesure des résistances liquides

PAR

D^r B. ZDANOWSKI

de Nowo-Radomsk, Pologne



FRIBOURG

IMPRIMERIE SAINT-PAUL

1904

Drogim Rodzicom



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Le présent travail a été commencé en janvier 1902 et terminé dans le courant de l'été 1903.

C'est d'après l'idée de M. le professeur Dr J. de Kowalski, qu'il a été conçu, et c'est sous sa bienveillante direction qu'il a été exécuté.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici, à mon très honoré maître, mon entière et profonde reconnaissance pour tous les soins avec lesquels il m'a guidé, dès mes débuts, dans le domaine de la science, ainsi que pour la sollicitude et l'intérêt, qu'il n'a jamais cessé de me témoigner, pendant tout le cours de mes études. Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à M. J. Mościcki, qui était alors assistant de physique et qui m'a initié avec tant de savoir et de bienveillance dans les travaux du laboratoire; je garde le meilleur souvenir de nos causeries scientifiques, qui ont puissamment contribué à élargir mes idées sur l'ensemble des études électriques.

Je remercie également M. Jean de Modzelewski qui a remplacé M. J. Mościcki comme assistant; ses savants conseils m'ont soutenu maintes fois dans les difficultés que j'ai rencontrées.

Dans le domaine des mathématiques et de la chimie, j'ai été guidé par MM. les professeurs M. Lerch, Dr A. Bistrzycki et Dr. R. Thomas Mamert (†), qui voudront tous bien croire à ma vive reconnaissance.

INTRODUCTION

La conductibilité électrique et en particulier les mesures de sa valeur numérique forment l'un des plus importants chapitres de l'étude de l'électricité.

La connaissance des constantes y intervenant nous donne les moyens nécessaires pour établir les hypothèses et les lois de la propagation de l'énergie électrique dans les différents milieux.

Beaucoup de physiciens ont étudié cette question et ont publié de nombreux travaux, dont les plus intéressants et les plus importants ont pour objet les conducteurs de seconde classe : les électrolytes.

Ces travaux donnèrent lieu à la création de nombreuses méthodes.

MM. Kohlrausch et Holborn dans l'excellent ouvrage : « *Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen* ¹ » passent en revue ces méthodes et en font la critique.

Il en résulte que, si pour les mesures de résistances relativement petites (ne dépassant pas 100,000 ohms) on connaît des méthodes très exactes et faciles, il

¹ Leipzig, 1898, chez *B. G. Teubner*.

n'en est pas de même pour les mesures des résistances plus élevées.

Pour atteindre l'exactitude nécessaire, il faut employer beaucoup de temps et beaucoup de travail.

Les difficultés deviennent de plus en plus grandes à mesure que les résistances augmentent, et elles sont presque insurmontables, dès qu'il s'agit de mesurer des résistances supérieures à 10^6 ohms, comme le fait remarquer M. Kohlrausch au sujet de la plus exacte et de la plus ingénieuse de ces méthodes ¹.

Pour combler cette lacune existant dans l'ensemble des mesures électriques, nous nous sommes proposé de rechercher une méthode qui soit en même temps très exacte et facile à appliquer.

¹ *F. Kohlrausch. Über Widerstandsbestimmungen von Elektrolyten mit Konstanten — oder mit Wechselstrom. Z. f. Ph. Ch. XV, p. 126.*

1^{re} PARTIE

Etude des anciennes méthodes.

Avant de commencer la description de notre méthode et de ses applications, nous croyons utile d'exposer en un rapide résumé quelques-unes des méthodes anciennes et d'indiquer aussi les bases sur lesquelles elles sont fondées.

Toutes les méthodes, servant à la détermination de la conductibilité spécifique des substances, peuvent être partagées en deux catégories.

1^o Les méthodes, où l'on applique le courant alternatif ;

2^o Celles, où l'on applique le courant continu.

Nous ne nous arrêterons pas aux méthodes de la première catégorie ; MM. Kohlrausch et Holborn s'en sont déjà occupé dans l'ouvrage que nous avons indiqué et leur revue critique met en évidence toutes les causes d'erreurs possibles, et nous nous bornerons à exposer quelques méthodes de la seconde catégorie.

Méthodes consistant à mesurer l'intensité du courant, la force électromotrice étant constante.

Dans cette catégorie rentrent les méthodes employées par Horsford ¹, Becquerel ², Schmidt ³, Wiedemann ⁴, Sirks ⁵, Pouillet ⁶.

L'équation employée par tous ces physiciens est :

$$i = \frac{E - e}{w + o}$$

où **i** désigne l'intensité du courant, **E** la force électromotrice mise en circuit, **e** la force électromotrice de polarisation, **o** la résistance de l'électrolyte à mesurer, **w** la résistance du reste du circuit.

En changeant les dimensions des électrodes et leur écartement, on fait varier **o** ; arrangeons-nous de manière à laisser la valeur de **i** constante ; on peut alors établir deux équations, d'où il est très facile d'éliminer **e** ; généralement on peut, sans commettre une grande erreur, admettre la valeur de **e** comme constante.

Le fondement théorique de ces méthodes est, comme on le voit, fort simple, sans complication,

¹ Poggendorff'sche Annalen, 70.

² Poggendorff'sche Annalen, 70.

³ Poggendorff'sche Annalen, 107.

⁴ Poggendorff'sche Annalen, 137.

⁵ Poggendorff'sche Annalen, 99.

⁶ Comptes rendus de l'Académie des sciences, 4, 786 (1837).

mais en revanche elles ont toutes un grand défaut : celui de manquer d'exactitude.

La méthode suivante, établie par M. Ostwald en collaboration avec M. Majer Wildermann ¹ constitue déjà un grand progrès. Ces savants n'éliminent pas la force électromotrice de polarisation, mais ils cherchent à diminuer son importance, en rendant sa valeur à peu près négligeable par rapport à la force électromotrice de batterie ; ils y arrivent en augmentant la force électromotrice de la batterie employée.

A la place de l'équation :

$$i = \frac{E - e}{w + o + l}$$

on a donc l'équation :

$$i = \frac{n E - e'}{n w + o + l}$$

où **i** désigne, comme auparavant, l'intensité du courant, **E** la force électromotrice de batterie, **e** et **e'** celle de polarisation, **w** la résistance intérieure de la batterie, **o** la résistance de l'électrolyte, **l** celle de la partie restante du circuit (fils, connexions, etc.) et **n** le coefficient de multiplication.

La théorie de cette méthode n'est qu'une pure application de la loi d'Ohm ; les auteurs ramènent la mesure de la résistibilité des électrolytes à celle des conducteurs de première classe.

¹ Z. f. Ph. Ch. **14**, p. 247.

De plus, MM. Oswald et Wildermann prétendent qu'avec une simple augmentation de la force électromotrice on pourrait arriver à mesurer même les résistances, pour lesquelles la méthode de Kohlrausch est insuffisante.

En comparant entre elles deux résistances liquides ou aussi une résistance liquide et l'autre solide, on obtient deux équations :

$$1^{\circ} \quad i = \frac{nE - e}{nw + o + l} \quad .$$

$$2^{\circ} \quad i' = \frac{nE - e'}{nw + o' + l} \quad .$$

Si maintenant $nw + l$ est assez petit par rapport à o et e et e' négligeable par rapport à nE on obtient en divisant les équations ci-dessus l'une par l'autre la proportion :

$$\frac{i}{i'} = \frac{o'}{o} \quad .$$

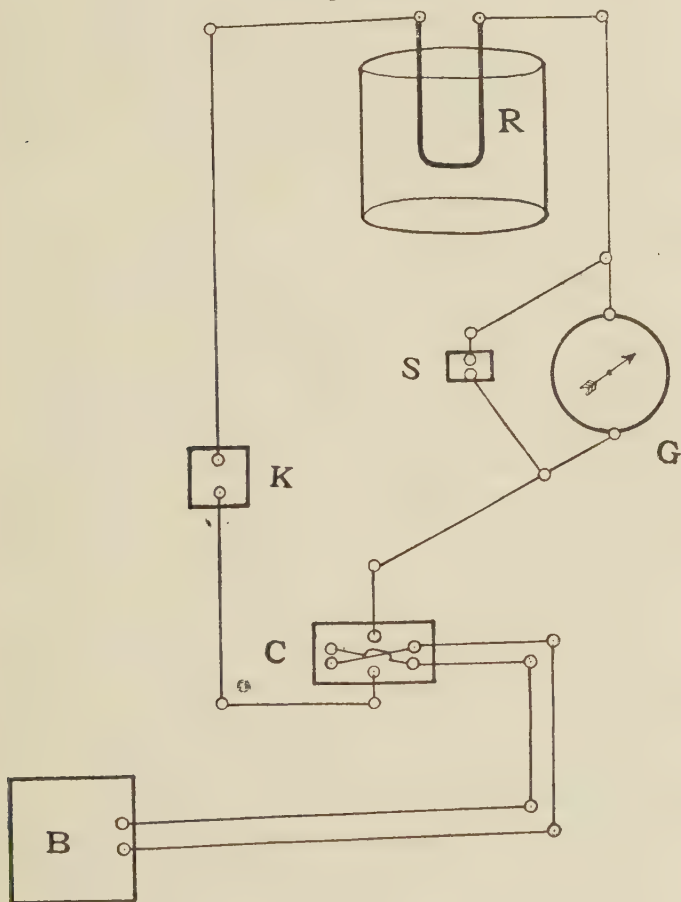
Une de deux résistances étant donnée, o' par exemple, on a :

$$o = o' \cdot \frac{i'}{i} \quad .$$

Pour préciser la méthode de MM. Ostwald et Wildermann, nous reproduisons, en le simplifiant (fig. 1), le dispositif avec lequel ces auteurs ont effectué leurs mesures.

R représente le tube en verre contenant le liquide placé dans le thermostat et dont il faut mesurer la

Fig. 1.



résistance; **K** un interrupteur, **C** un commutateur, **B** une batterie, **G** un galvanomètre et **S** un shunt.

La méthode de MM. Ostwald et Wildermann sus-

cita beaucoup d'objections; M. F. Kohlrausch en particulier l'a beaucoup critiquée.

Les méthodes dites électrométriques

sont beaucoup plus exactes que les précédentes. Elles consistent à mesurer, — l'intensité du courant étant connue — la chute de tension aux électrodes au moyen d'un électromètre.

M. Branly ¹ en France et M. Fuchs ² en Allemagne ont proposé sur cette base des méthodes très bien étudiées dans tous leurs détails. — Appliquées à la mesure des résistances relativement petites, les méthodes électrométriques donnent des résultats très exacts. Il n'en est plus de même, ainsi que nous l'ont prouvé les expériences dont nous parlerons plus loin, pour la mesure des résistances très grandes.

L'erreur et l'inexactitude de ces mesures de hautes résistances proviennent des phénomènes de convection; ceux-ci se produisent dans les liquides mauvais conducteurs, sous l'influence des hautes différences de potentiel.

Ces phénomènes de convection jouent un rôle si important dans le transport de l'électricité au travers des mauvais conducteurs liquides, que nous trouvons indispensable de mentionner en quelques mots les recherches relatives à ces phénomènes.

Déjà en 1839, M. Faraday ³ avait, le premier, décrit la convection qui se produit dans un liquide

¹ Ann. de l'Ec. Norm. Sup. [2] t. **II**, p. 209, 1871.

² Poggendorff, Ann. **156**, p. 162, 1875.

³ *M. Faraday*, Exp. res. in electr. and magn **1**, p. 496. London 1839.

sous l'influence des différences de potentiel, mais c'est à M. E. Warburg ¹, que nous devons une étude très approfondie de ces phénomènes.

Son travail a été entrepris pour expliquer certaines irrégularités, qui avaient été signalées par MM. Quincke ² et Koller ³, que présentent les liquides mauvais conducteurs. Pour ces liquides la loi d'Ohm ne semblait plus exacte.

M. Warburg remarque d'abord, d'une manière générale, que dans un conducteur liquide homogène et isotrope, traversé par un courant électrique, la convection ne peut se produire. Pour que la convection se produise par des causes électriques, nous sommes obligés d'admettre que la conductibilité spécifique est différente dans les différents points du conducteur.

Imaginons, qu'à l'intérieur d'un liquide conducteur la surface A B divise de telle façon le liquide, que la conductibilité dans la partie 1 est plus grande que la conductibilité dans la partie 2; admettons que le courant passe de 1 vers 2. Dans ce cas, avant que le régime stationnaire soit établi, la quantité de l'électricité positive amenée vers A B sera plus grande que la quantité qui s'en va vers 2. Il s'en suit que la surface A B du

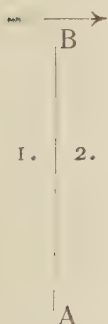


Fig. 2.

¹ E. Warburg. Über elektrische Leitung und Konvektion in schwach leitenden, verdünnten Lösungen. Wied. Ann. **54**, p. 398, 1895.

² G. Quincke, Wied. Ann. **28**, p. 542, 1886.

³ H. Koller, Wien. Ber. **98**, II a. p. 201, 1889.

liquide sera chargée positivement; cette charge poussera le liquide dans la direction indiquée par la flèche.

On peut exprimer ce que nous avons dit par la proposition suivante : *Le déplacement du liquide se produit dans la direction de la conductibilité décroissante.*

M. Warburg calcule la force qui produit cette convection. Il trouve que cette force doit être proportionnelle au carré de l'intensité du champ électrique.

On voit donc, qu'une quantité d'électricité peut s'introduire dans l'intérieur d'un liquide hétérogène de deux manières distinctes.

Premièrement : Certaines particules du liquide prennent des charges aux électrodes et sont repoussées par ces dernières vers l'électrode opposée, et passant par l'intérieur du liquide y introduisent les charges électriques.

Deuxièmement : Nous voyons, d'après ce qui a été dit, qu'il se produit dans un liquide hétérogène, indépendamment de tout mouvement mécanique, une convection par des causes purement électriques.

M. Warburg fait remarquer ensuite que chaque électrolyte ayant été, pendant un certain temps, parcouru par un courant, devient hétérogène.

Pour se rendre bien compte du caractère du phénomène, nous allons reproduire un des exemples de M. Warburg.

Considérons un tube cylindrique A B (fig. 3) rempli d'acide sulfurique dilué. Par le passage du courant le ion positif H_2 se dégage sous forme d'hydrogène

Fig. 3.



à la cathode et le ion négatif agit sur l'eau et régénère dans les environs de l'anode la quantité d'acide sulfurique en dissolution; de cette façon, la conductibilité dans la région de l'anode devient, avec le temps, plus grande que dans la région de la cathode; le liquide se fait ainsi électriquement hétérogène, le phénomène de convection se produit et se superpose à celui de conductibilité.

Enfin, M. Warburg démontre par une série d'expériences et de considérations théoriques, que l'influence de la convection, tout en croissant avec la densité du courant et avec le temps du passage de ce dernier, dépend aussi de la concentration des ions dans la dissolution. L'influence se fait beaucoup moins remarquer dans un liquide bon conducteur que dans un mauvais.

Les résultats de M. Warburg ont été confirmés dernièrement par les recherches de M. von Schweidler ¹.

De tout ce qui a été dit, nous pouvons tirer la conclusion suivante: Chaque fois que nous employons le courant continu pour mesurer les résistances liquides, nous avons à craindre deux sources d'erreurs:

¹ V. Schweidler, Ann. der Physik **V**, p. 483.

- 1° La polarisation aux électrodes ;
- 2° La convection au sein du liquide.

Les méthodes électrométriques que nous avons mentionnées permettent, dans certaines conditions, de rendre presque insignifiante l'erreur provenant de la première cause. Dans ce cas l'emploi de hautes tensions est nécessaire, surtout si l'on opère avec de mauvais conducteurs.

Les résultats des travaux de M. Warburg sur la convection montrent, que la convection peut devenir très importante, si nous augmentons la différence de potentiel aux bornes des électrodes.

Il est vrai que les changements de conductibilité d'un liquide ne se produisent guère par convection, si le temps du passage est assez court, mais il est impossible de dire à priori si la durée des mesures à effectuer par les méthodes électrométriques peut être suffisamment réduite.

Nous avons entrepris nous-même l'étude des méthodes électrométriques. Nous avons essayé de les varier et d'éliminer dans chaque cas les sources d'erreurs possibles.

Avant d'exposer la marche de nos expériences, nous commencerons par décrire les appareils et les instruments qui nous ont servi.

Si nous le faisons, c'est parce que, seule, la connaissance des propriétés des instruments dont on se sert dans les mesures, peut nous renseigner sur le degré d'exactitude qu'il est possible d'atteindre.

Nous avons dû aussi et souvent recourir à la construction d'appareils spéciaux, construction qui

n'est pas toujours facile; nous croyons donc nécessaire d'exposer les conditions de la mise en expérience de ces appareils.

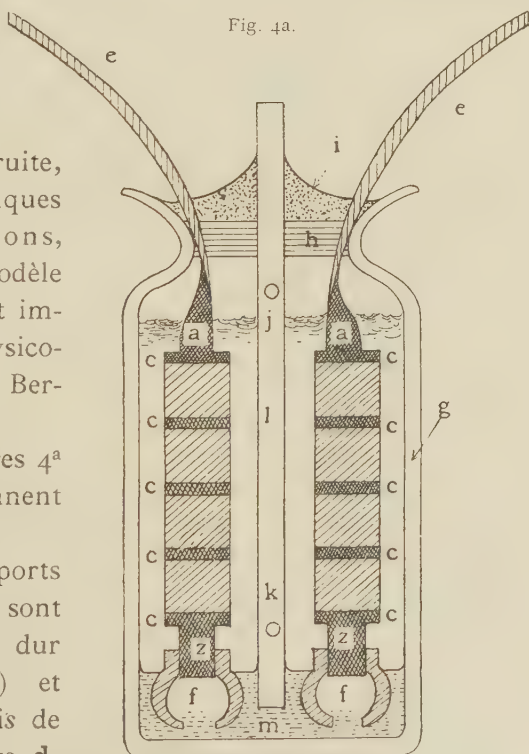
Accumulateurs.

Comme source de courant continu à haute tension, nous avons employé une batterie d'accumulateurs composée de 1,500 éléments. Nous l'avons construite, sauf quelques modifications, d'après le modèle de l'Institut impérial physico-technique à Berlin.

Les figures 4^a et 4^b en donnent les détails :

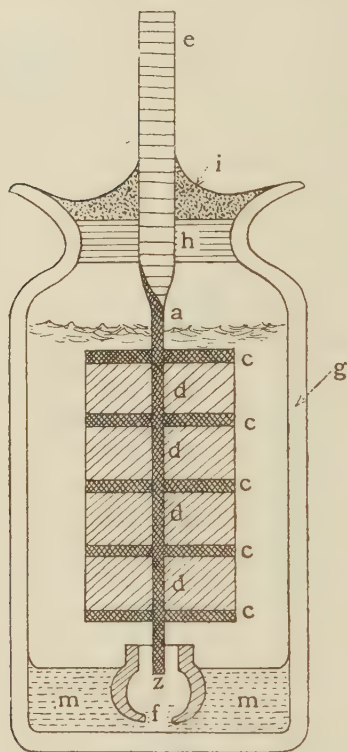
Les supports des plaques sont en plomb dur (antimonié) et sont remplis de masse active **d**.

Ils ont la forme d'une échelle avec une seule barre **az** au milieu, ainsi que le montre la figure 4^b.



La barre dépasse de deux côtés **a** et **z** la masse active. A l'extrémité **a** de la barre est soudée une longue et flexible lamelle **e** en plomb, qui sort du récipient et sert à joindre les éléments entre eux.

Fig. 4b.



L'extrémité **z** est mise dans un petit isolateur en porcelaine **f**, ayant la forme d'un rivet, sa partie évasée posée en bas.

Les plaques se trouvent dans des récipients en verre **g**, ayant les dimensions suivantes : hauteur 8 cm., diamètre 4,5 cm.

Nous avons consacré la plus minutieuse attention, afin d'arriver à un isolement aussi parfait que possible — autant des électrodes du même élément que des éléments entre eux.

Dans ce but, nous procédons de la manière suivante. Les plaques sont placées à l'intérieur du récipient dans la position aussi verticale que possible, et ne touchant en aucun point les parois du récipient. Les plaques, une fois posées, nous versons dans le fond

du récipient de la paraffine fondue, ayant un point de fusion assez élevé.

La paraffine **m** ne doit couvrir que la partie évasée de l'isolateur en porcelaine; après solidification elle assure une position des plaques parfaitement stable. Il ne faut pas verser trop de paraffine; l'isolateur doit dépasser de 5 à 6 mm. la surface de la paraffine. Nous procédons de cette façon pour empêcher les courts-circuits qui pourraient se produire dans le cas où la masse active détachée de la plaque, tomberait au fond du récipient.

Sans attendre que la paraffine soit complètement solidifiée, nous y enfonçons, entre les deux plaques, le tube de verre **l** muni de deux orifices latéraux **i** et **k**. Ce tube nous servira ensuite pour le remplissage du récipient avec de l'acide sulfurique et aussi pour le dégagement des gaz, qui se forment pendant le travail des accumulateurs. Les tubes de cette forme sont beaucoup plus faciles à préparer que les tubes correspondants du modèle de Berlin, et remplissent aussi bien leur but.

Ces opérations une fois terminées, nous fermons le récipient par un disque en caoutchouc. Celui-ci a une ouverture au milieu pour laisser passer le tube en verre, et deux coupures diamétralement opposées servant de passage aux lamelles de plomb **e**.

La pose du bouchon en caoutchouc est une opération assez délicate: tandis qu'on s'applique à fermer hermétiquement l'orifice du récipient, il faut faire attention à ce que l'élasticité du caoutchouc ne cause

pas de changements dans la position des plaques et du tube en verre.

A la surface du bouchon de caoutchouc on étend une couche mince de glu marine, de manière que la surface du bouchon soit couverte, et que la glu marine remplisse toutes les fissures qui pourraient exister entre les lamelles en plomb, le bouchon et les parois du récipient.

Pour faire adhérer la glu marine aux parois du récipient et aux lamelles de plomb, on la chauffe avec précaution au moyen d'un bec de Bunsen, ce qui lui donne en même temps une surface polie et luisante.

La glu marine est très avantageuse pour fermer hermétiquement l'accumulateur pour les raisons suivantes :

- 1° Elle est un isolant excellent;
- 2° Elle résiste très bien à l'action de l'acide sulfurique dilué qui ne la mouille pas;
- 3° Elle adhère facilement au plomb et au verre;
- 4° Elle est assez élastique pour ne pas former de fissures en se refroidissant ou en se déformant.

Une quantité d'un kilogramme suffit pour couvrir de 300 à 350 accumulateurs de notre type.

Nous avons rempli nos accumulateurs avec de l'acide sulfurique du poids spécifique 1,10, au moyen d'un mince tube en verre, introduit dans le tube 1 de l'accumulateur. Cette opération doit être effectuée avec beaucoup de précautions pour ne pas mouiller avec l'acide la partie supérieure des parois du tube 1, sans quoi les gaz ne peuvent pas se dégager librement.

Une fois les 1500 éléments terminés, on les associe

en série par cinquante sur des plaques en tôle de fer aux bords relevés, qui en font une sorte de boîte, dont le fond est recouvert d'une couche de paraffine ayant un point de fusion assez élevé (70° — 80°).

Les connexions entre les éléments s'établissent en soudant entre elles les lamelles de plomb e.

Chaque boîte est munie de deux bornes bien isolées, auxquelles arrivent les deux pôles extrêmes. Les boîtes sont placées sur des étagères en fer, garnies d'un double réseau de fils, servant à réunir les trente groupes de cinquante éléments en série et en quantité.

La résistance intérieure d'une série est de 20 à 30 ohms — la température de la chambre étant 15° — 18° .

La capacité d'une série est en moyenne de 0,75 ampère-heure, le courant de décharge étant de 90 milliampères.

Toutes les séries mises en parallèle supportent aisément 2 ampères du courant de charge et autant pour le courant de décharge.

L'isolement était excellent : les accumulateurs, chargés et laissés sans emploi pendant quatre semaines, n'ont subi qu'une perte de voltage d'environ $1,5 \frac{1}{10}$.

La courbe de décharge a sa chute minima aux environs de 1,97 volts par élément; après cinq heures de décharge au régime de 88,92 milliampères, le voltage ne s'est abaissé que de 0,04 volt par élément.

Eléments normaux.

Comme étalon de force électromotrice, nous avons employé l'étalon Weston. Nous avons construit quelques étalons de ce type, d'après les prescriptions données par MM. K. Kahle, W. Jæger ¹ et Wachsmut.

Les mesures de la force électromotrice de quatre éléments, faites deux semaines après leur achèvement, ont démontré, que trois d'entre eux étaient complètement identiques et que le quatrième ne différait que de 0,001 ; après deux mois, le rapport des forces électromotrices des deux éléments les plus différents était :

$$\frac{A_3}{A_4} = 1,00005 \quad .$$

La valeur absolue de leur force électromotrice était déterminée par la comparaison avec un étalon normal qui se trouve au laboratoire de physique de l'Université de Fribourg ; ils concordaient entre eux à 0,0001 près.

La force électromotrice de nos éléments peut être représentée par l'équation :

$$E = 1,019/38 \cdot 10^{-6}(t-20) - 65 \cdot 10^{-8}(t-20)^2 \quad .$$

Résistances.

Toutes les résistances étaient comparées avec des résistances normales, étalonnées par l'Institut Im-

¹ Le travail de M. le Dr W Jæger : Die Normalelemente und ihre Anwendung in der elektrischen Messtechnik. Halle s. S. 1902, a paru dernièrement. On y trouvera tous les détails

périal physico-technique de Berlin. Ces résistances normales en manganine possèdent un coefficient de température excessivement petit.

Le tableau suivant indique en ohms les valeurs de ces résistances :

Les valeurs indiquées	Les valeurs réelles à 17,7°C
5000	4999,7
2000	1999,8
1000	1000,0
1000	1000,0
500	499,96
200	199,99
100	99,99
100	99,99
50	49,997
20	19,998
10	10,000
10	10,000
5	5,0004
2	2,0000
1	1,0000
1	1,0000
0,5	0,50004
0,2	0,20000
0,1	0,10000
0,1	0,10002
0,1	0,10001

sur la préparation des éléments normaux ainsi que la liste des sources bibliographiques.

Les résistances jusqu'à 1 mégohm étaient composées d'une série de filaments de lampes à incandescence préparés d'après les indications de M. le professeur de Kowalski par la « Fabrique de lampes à incandescence de Zurich ». Les propriétés de ces résistances étant décrites dans un autre travail, nous ne voulons pas nous y arrêter ; remarquons seulement que ces résistances possèdent une self-induction et une capacité excessivement petites, que dans nos mesures l'on pouvait considérer comme négligeables. Les résistances dépassant un mégohm ont été construites d'après les prescriptions de Hittorf ¹.

Ces résistances sont liquides et consistent en une solution d'iodure de cadmium dans de l'alcool amylique ; on emploie comme électrodes le cadmium métallique qui fournit des électrodes impolarisables.

Le coefficient de température de ces résistances est d'environ 0,01 ; il faut donc, pendant les mesures, les maintenir à une température aussi constante que possible. C'est pour cela que nous avons choisi un tube de section relativement grande.

Nous avons employé ces appareils sous deux formes différentes :

La première est représentée par la figure 5.

La longueur totale du tube **ab** est de 170 cm., sa section 0,6 ; les électrodes en cadmium A et B ont une surface totale d'environ 20 cm².

La résistance de l'appareil est égale à 50 mégohms.

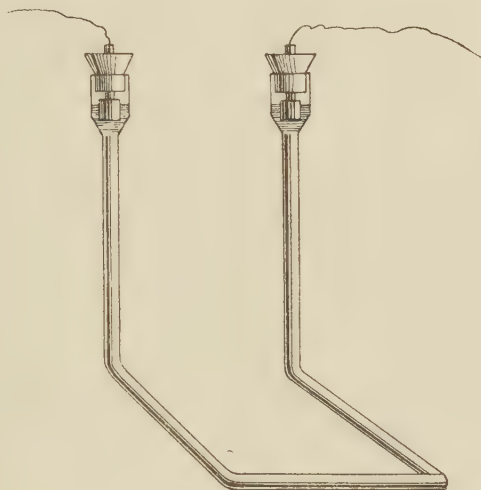
La résistance de seconde forme était faite avec un

¹ W. Hittorf, Wied. Ann. **7**, p. 559, 1879.

tube droit : diamètre, 5 cm., — la hauteur de la colonne liquide étant 50 cm. Le tube était muni d'une électrode fixe

Fig. 5.

et d'une autre mobile ; en changeant la hauteur de la colonne liquide, entre les deux électrodes, on pouvait aisément faire varier la valeur de la résistance.



Electromètres.

Dans le cours de nos recherches, nous avons employé deux électromètres différents.

L'un, pour la mesure de potentiel entre 60 et 150 volts, était un électromètre Carpentier, de construction connue. Nous nous en sommes servi d'après la méthode idiostatique.

La différence du potentiel était calculée d'après la formule :

$$e = \alpha \sqrt{n} \quad .$$

Pour nous rendre compte si cette formule était admissible, nous avons étalonné l'électromètre en

mesurant par la méthode de compensation les forces électromotrices de la batterie employée pour l'étalonnage.

Les résultats de l'étalonnage sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 1.

Tension e en volts	Déviatiou de l'électromètre n	$\alpha = \frac{e}{\sqrt{n}}$
72,34	44,5	10,85
76,37	49,6	10,88
78,38	52,3	10,83
84,41	60,5	10,86
90,44	69,3	10,87
96,49	79,05	10,84
102,52	89,1	10,82
114,58	111,5	10,86
124,61	131,65	10,86

en moyenne $\alpha = 10,85$.

Nous voyons que l'écart maximal de la valeur moyenne de α ne dépasse pas 3 pour mille.

L'autre électromètre que nous avons employé pour la mesure de différence de potentiel entre 1000 et 1600 volts était un électromètre multicellulaire de Lord Kelvin avec la graduation préalablement étalonnée.

Galvanomètre.

Le galvanomètre employé pour nos mesures était du type de Deprez et d'Arsonval, construit par la maison Siemens et Halske à Berlin. Il donnait un millimètre de déviation à la distance d'un mètre entre l'échelle et le miroir pour un régime $8,5 \cdot 10^{-10}$ amp. — Nous avons employé le même galvanomètre pour les mesures balistiques. C'est un instrument très recommandable.

Etude de la méthode électrométrique.

Nous avons d'abord étudié la méthode électrométrique sous sa forme la plus simple, qui fut employée avec succès par divers savants pour la mesure des résistances liquides relativement petites.

La figure N° 6 nous donne la disposition schématique des appareils : **N** récipient cylindrique en verre contenant le liquide à étudier. Deux plaques de platine fixées dans une barre en ébonite peuvent être plongées dans le liquide. Les plaques de platine ont été préalablement couvertes de noir de platine d'après la méthode de Kohlrausch, afin de diminuer l'influence éventuelle de la polarisation.

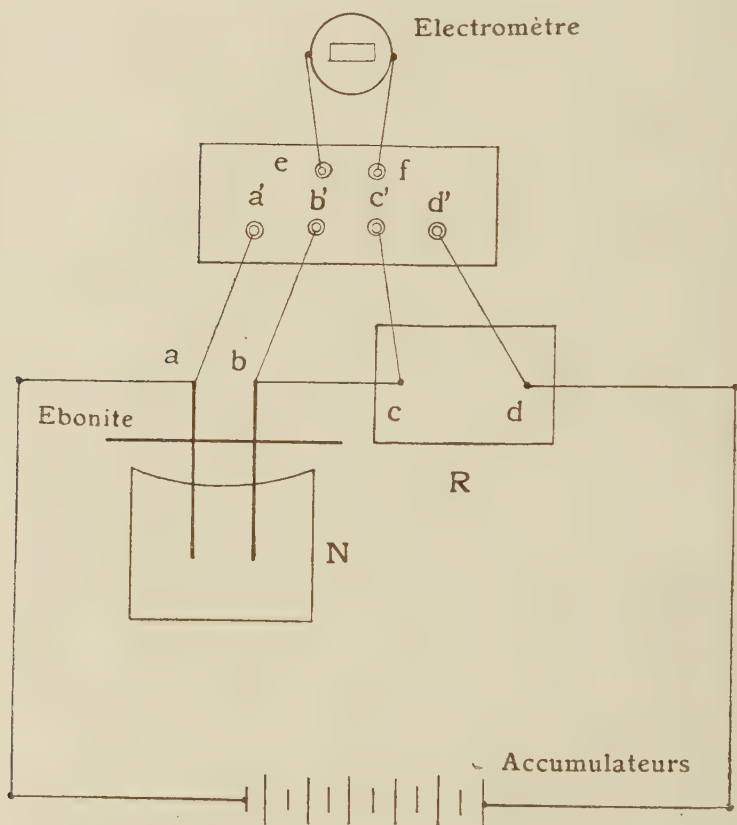
La capacité électrolytique du système de ces deux électrodes était de

$$C = 0,04696 \text{ (en unités C. G. S.).}$$

Elle a été déterminée au moyen de la méthode de

Kohlrausch à l'aide d'une dissolution de $\frac{1}{10}$ norm. de KCl, de conductibilité connue.

Fig. 6.



Afin d'être maintenu à une température constante, le récipient N était plongé dans un bain de pétrole.

R représente la grande résistance de valeur connue; elle est mise en série avec N dans un circuit alimenté par la batterie d'accumulateurs à haute tension.

Des bornes de la résistance et des électrodes partent des fils qui réunissent **a, b, c, d** au moyen d'un commutateur K.

Ce commutateur est formé d'un bloc de paraffine dans lequel on a placé des godets **a' b' c' d' e' f'** remplis de mercure; il sert à mettre, selon les besoins de l'expérience, au moyen de cavaliers de cuivre, les différentes parties du circuit en communication avec l'électromètre. Ces commutateurs sont à recommander partout où un isolement soigneux et de bons contacts sont nécessaires. Il faut cependant avoir soin de nettoyer et de chauffer souvent la surface de la paraffine.

Nous avons employé comme godets des dés ordinaires en laiton. On soude des fils de cuivre à l'extérieur des dés, soit à leur surface cylindrique, soit à leur calotte, et on les enfonce dans la paraffine fondue de façon à ce que l'ouverture du dé soit en haut. Les fils sortant de la paraffine servent alors de connexions entre les différentes parties du circuit. Ce commutateur est solide et facile à manier; en outre, les contacts sont aussi bons que possible, grâce à la propriété qu'a le laiton de s'amalgamer, sans que cette amalgamation arrive jusqu'à destruction complète du dé comme cela a lieu au bout d'un certain temps avec les dés en étain ou en zinc. On avait proposé aussi l'emploi de dés en acier avec des fils soudés à l'intérieur, ceci afin d'assurer de bons contacts, mais cette disposition présente l'inconvénient d'être peu sûre, le mercure dissolvant la soudure.

Après avoir fermé le circuit, nous avons mesuré

la chute de tension sur la résistance étudiée et sur la résistance connue. Le rapport

$$\frac{e_N}{e_R} = \frac{X}{R}$$

nous permet de calculer la résistance inconnue.

L'étude a été exécutée en mesurant les résistances de différentes huiles, provenant de la distillation du goudron.

Les sept spécimens d'huiles mises gracieusement à notre disposition par la maison « A. Riebeck'sche Montan-Werke » à Halle s. S. ont une conductibilité spécifique variant entre

$$\begin{aligned} \chi &= 10^{-18} \text{ (Solaroel)} \\ \text{et } \chi &= 84 \cdot 10^{-9} \text{ (Kreosotoel)} \end{aligned}$$

suivant l'espèce, ce qui nous a permis d'étudier l'application de la méthode dans des limites assez étendues.

Le résultat de ces études fut complètement négatif et en voici la cause :

L'aiguille de l'électromètre qu'on met en communication avec les bornes d'une des résistances a besoin, ensuite de son inertie, d'un certain temps pour arriver à sa position d'équilibre. Ce temps n'est pas assez court pour que le phénomène de convection, décrit plus haut, ne vienne influencer les mesures. Il s'ensuit, qu'en fait, la position d'équilibre de l'aiguille de l'électromètre n'est jamais atteinte. On obtient ainsi, en mesurant la résistance du même liquide, des

résultats très variables, suivant la tension employée.

Nous avons donc abandonné cette méthode et appliqué une modification, qui permette de mesurer presque instantanément les chutes de potentiel. La modification apportée consiste en ce que, au lieu de mesurer directement la chute de tension au moyen de l'électromètre, on emploie cette différence de potentiel à charger un condensateur qu'on décharge après sur un galvanomètre balistique. L'application de cette méthode, qui paraît si simple en principe, a présenté dans notre cas de grandes difficultés.

L'emploi de hautes tensions dans la salle où se trouvait le galvanomètre créa la première difficulté.

L'isolement, excellent dans les conditions ordinaires, était loin de suffire dans ce cas-là. Mettant les éléments de la batterie en série (3000 volts), mais laissant le circuit ouvert, on obtenait au galvanomètre des déviations correspondantes à un courant de 0,01 microampère. Il suffisait pour cela que le fil relié aux bornes du galvanomètre traversât une partie de la salle.

Nous ne sommes arrivé à supprimer cet effet qu'en mettant tous les fils isolés, faisant partie du circuit, dans des tubes métalliques du système Bergmann, mis en communication avec la terre. Il fallait encore une fois s'assurer de l'excellent isolement de chaque partie du circuit.

Ayant ainsi éliminé toutes les sources d'erreurs, nous nous sommes convaincu que cette méthode pouvait être appliquée avec avantage à la mesure de

grandes résistances solides. Mais dès que nous intercalions une résistance liquide, des phénomènes très intéressants se manifestaient.

Immédiatement après la mise en circuit de l'électrolyte, la différence de potentiel aux bornes des électrodes plongées dans le liquide, variait d'une manière très rapide. — C'était le régime non permanent.

La cause de ce phénomène peut être facilement mise en lumière si l'on se rappelle les résultats ci-dessus indiqués des travaux de M. Warburg. Les hautes tensions que nécessite la méthode électrométrique, appliquées aux liquides mauvais conducteurs, créent dans le liquide le phénomène de convection dès le premier instant de la mise en circuit. On ne peut donc plus compter sur des résultats rigoureux. Nous avons constaté que les différences entre les mesures d'une même résistance peuvent atteindre jusqu'à 25 %.

En général, il faut donc chercher à employer des tensions aussi basses que possible. Les méthodes fondées sur l'emploi des hautes tensions doivent être abandonnées.



2^{me} PARTIE

Elaboration d'une méthode.

Les considérations exposées dans la première Partie de notre travail nous ont conduit à l'étude d'une méthode, qui fut proposée en principe par Siemens en 1860, pour la mesure de l'isolement des câbles.

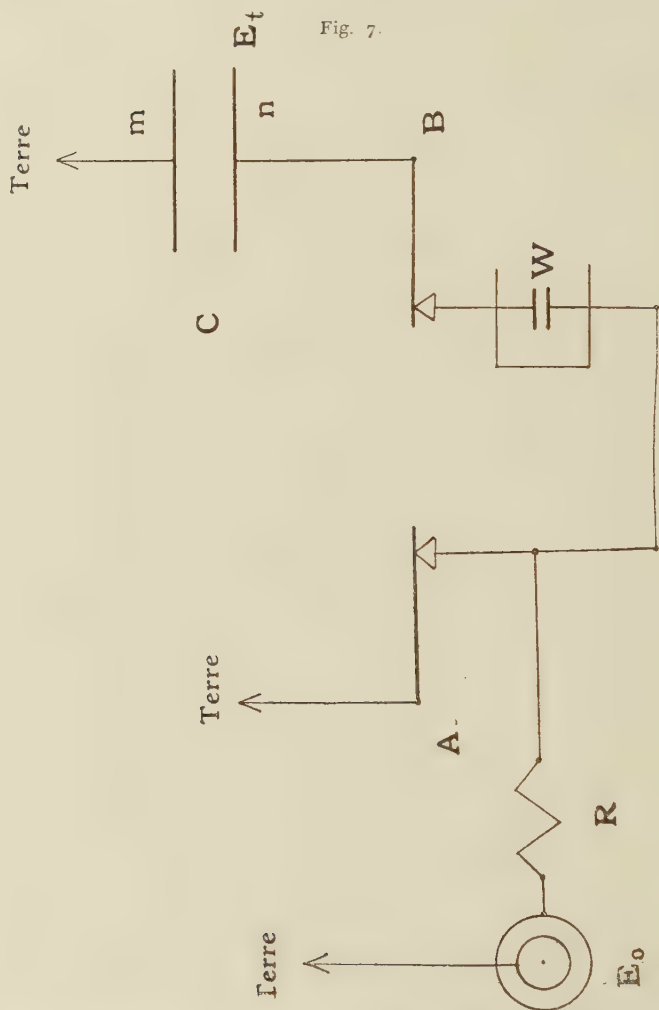
Siemens procède de la manière suivante : il charge un condensateur à travers la résistance à mesurer; la capacité du condensateur, la force électromotrice et la durée de la charge étant connues, il en déduit la valeur de la résistance.

Pour appliquer cette méthode à la mesure des résistances des conducteurs liquides, il fallait l'étudier à nouveau et mettre en évidence toutes les causes d'erreurs qu'elle renferme, d'autant plus que les liquides mauvais conducteurs présentent des particularités bien connues.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, nous devons surtout tenir compte de deux phénomènes qui ne se manifestent pas dans le cas de conducteurs non-électrolytiques. A savoir :

I. La polarisation des électrodes, entre lesquelles nous mesurons la résistance du liquide.

II. Le fait que la résistance liquide ne peut être



considérée comme une résistance purement ohmique.
La capacité électrostatique du condensateur, formé

par les deux électrodes, intervient dans le calcul de la résistance, et peut atteindre une valeur considérable si le liquide employé a une grande constante diélectrique.

Pour nous rendre compte de l'importance des erreurs dues à ces deux phénomènes, développons la théorie de la charge d'un condensateur à travers une résistance électrolytique.

Soit **C** la capacité du condensateur que nous nous proposons de charger, **W** la résistance électrolytique, **R** une résistance purement ohmique (sans self-induction et sans capacité électrostatique), **E₀** la force électromotrice d'une source d'électricité. **A** et **B** sont deux interrupteurs.

Dans la première phase de l'expérience, les deux interrupteurs A et B sont fermés. Nous choisissons la résistance R assez considérable et telle que la résistance de passage de l'interrupteur A puisse être négligée.

Dans ces conditions les deux armatures **m** et **n**, étant reliées à la terre, sont au potentiel zéro.

Dans la seconde phase ouvrons d'abord l'interruption A; le condensateur commence à se charger à travers la résistance $R + W$.

Si dans un temps **t** suffisamment court, nous interrompons le courant de charge au moyen de B, l'armature n du condensateur C aura le potentiel **E_t**, qui, en général, sera plus petit que **E₀**.

Dans le cas d'une résistance W purement ohmique, Lord Kelwin a développé la théorie de la charge de la manière suivante :

Nous formons deux équations :

$$(1^0) \quad \begin{cases} E_o - E_t = i (R + W) \\ i = C \frac{dE_t}{dt} \end{cases}$$

de là

$$E_o - E_t = C \frac{dE_t}{dt} (R + W)$$

ou

$$C(R + W) \frac{dE_t}{dt} + E_t - E_o = 0 .$$

Après intégration, nous obtenons :

$$(2^0) \quad E_t = E_o - E_o e^{-\frac{t}{(R+W)C}}$$

ou e est la base des logarithmes naturels.

De l'équation (2), nous avons :

$$(3^0) \quad R + W = \frac{t \operatorname{Log} e}{C \{ \operatorname{Log} E_o - \operatorname{Log} (E_o - E_t) \}} .$$

Notre résistance W n'étant pas purement ohmique, étudions l'influence de la polarisation aux électrodes.

Déjà en 1873, F. Kohlrausch ¹ avait considéré les phénomènes de polarisation comme dus à une force électromotrice spéciale dite « de polarisation ».

M. Kohlrausch admet que cette force électromotrice peut être considérée comme une fonction de la quantité d'électricité, qui passe entre les électrodes dans une direction déterminée.

Ce savant exprime la force électromotrice de polarisation E_p par l'équation

$$(4^0) \quad E_p = \frac{1}{K} \int i dt$$

¹ Poggendorff. Annalen, **148**, p. 143.

ou K est une constante qu'il nomme « capacité de polarisation ».

Les nouvelles recherches de M. Wien ¹ démontrent, qu'en dehors de cette force électromotrice, nous sommes encore obligé d'admettre une certaine augmentation ΔW de résistance au passage de l'électrode à l'électrolyte, résistance qui est aussi due à la polarisation. Les études de ce dernier savant permettent de formuler les résultats obtenus, comme il suit :

I. Une résistance électrolytique W se comporte au passage d'un courant comme si elle était composée d'une résistance purement ohmique W' et d'une capacité électrostatique K , mise en série avec cette résistance.

Dans certaines limites, relativement étendues, les valeurs de W' et K sont indépendantes de la densité du courant.

II. W' est toujours plus grande que la vraie résistance W du liquide; nous exprimons ceci par

$$W' = (W + \Delta W)$$

III. K est proportionnelle à la surface des électrodes et ΔW inversement proportionnelle à la même surface. M. Wien a déterminé les valeurs de K et de ΔW pour les électrodes de différents métaux dans différents électrolytes.

Pour tenir compte de l'influence de ΔW , nous mettons dans les équations (1) $R + W + \Delta W$ au lieu de $R + W$.

¹ Wied. Ann. **58**, p. 37, 1896.

Calculons maintenant l'influence de K.

Les équations (1) et (4) deviennent

$$(5^{\circ}) \quad \begin{cases} i = C \frac{dE_t}{dt} \\ E_o - E_t - E_p = i (R + W + \Delta W) \\ E_p = \frac{1}{K} \int i dt \end{cases}$$

En remplaçant i dans l'équation

$$E_p = \frac{1}{K} \int i dt$$

par sa valeur, nous obtenons :

$$E_p = \frac{C}{K} \int \frac{dE_t}{dt} dt ,$$

ce qui donne après intégration :

$$E_p = \frac{C}{K} E_t .$$

En faisant la même substitution dans l'équation

$$E_o - E_t - E_p = i (R + W + \Delta W)$$

et en posant

$$(R + W + \Delta W) = \lambda ,$$

nous obtenons :

$$E_o - E_t - E_p = C\lambda \frac{dE_t}{dt} .$$

En substituant encore pour E_p sa valeur, notre équation prend la forme

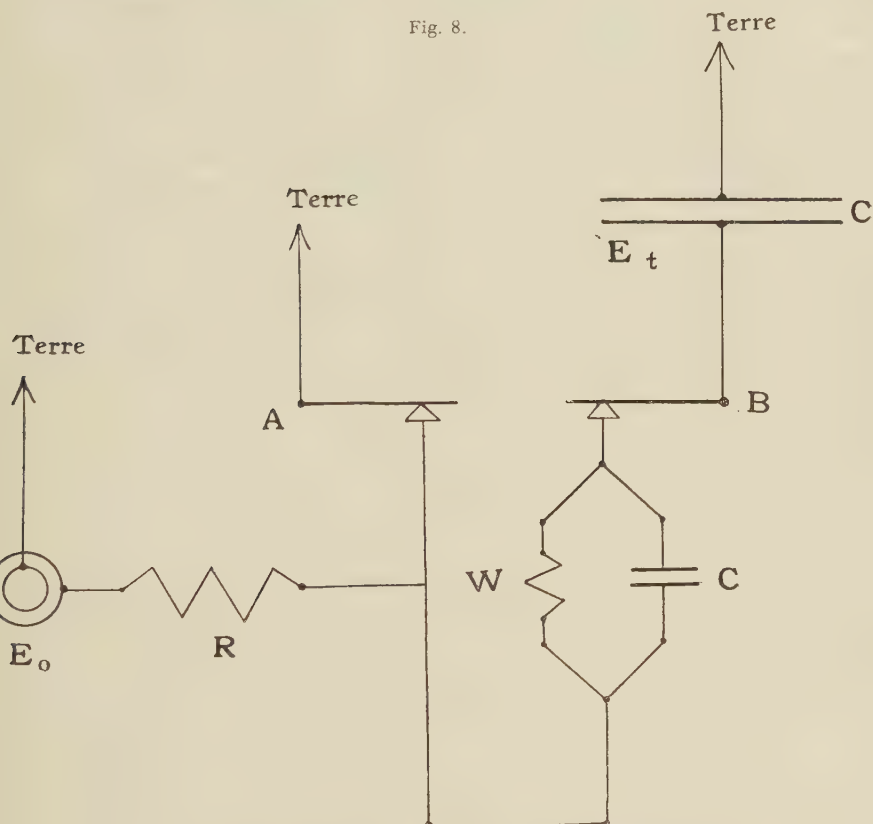
$$E_o - \left(1 + \frac{C}{K}\right) E_t = C\lambda \frac{dE_t}{dt} .$$

L'intégration de cette équation nous fournit :

$$(6^{\circ}) \quad E_t = \frac{1}{1 + \frac{C}{K}} E_o - \frac{1}{1 + \frac{C}{K}} E_o e^{-\frac{\left(1 + \frac{C}{K}\right)t}{C\lambda}} .$$

Nous voyons que la différence entre E_t donnée par l'équation (2) et E_t donnée par l'équation (6) dépend uniquement du rapport $\frac{C}{K}$.

Fig. 8.



Donc, pour qu'il soit permis de négliger l'erreur due à la polarisation des électrodes, il suffit de choisir les conditions de l'expérience de telle sorte, qu'on ait pour valeur de $\frac{C}{K}$ une fraction très petite. De même ΔW devra être très petit par rapport à W .

Nous reprendrons ces conditions à l'occasion de la discussion sur notre dispositif expérimental. Calculons maintenant l'influence de la capacité électrostatique du système d'électrodes. Considérons le schéma suivant (fig. 8) :

Le courant i se divise entre deux branches parallèles du circuit, dont l'une est constituée par une résistance purement ohmique W et l'autre par un condensateur de capacité c égale à celle des électrodes.

Soit i_1 l'intensité du courant dans la première conduite et i_2 l'intensité dans la seconde ; désignons encore par r la résistance totale de deux conduites : nous pouvons former alors les équations suivantes :

$$i = i_1 + i_2$$

$$ri = E_0 - E_t$$

$$i_1 = \frac{E_0 - E_t}{W}$$

$$i_2 = c \frac{dE_t}{dt}$$

$$i = C \frac{dE_t}{dt}$$

Ces cinq équations nous permettent de déterminer la valeur de r .

Substituons dans l'équation

$$i = i_1 + i_2$$

i_1 et i_2 par leurs valeurs ; cela nous donne

$$i = \frac{E_o - E_t}{W} + c \frac{dE_t}{dt} .$$

Remplaçons i dans l'équation

$$ri = E_o - E_t$$

par sa valeur déjà connue

$$r \left(\frac{E_o - E_t}{W} + c \frac{dE_t}{dt} \right) = E_o - E_t ,$$

d'où

$$r = \frac{E_o - E_t}{\frac{E_o - E_t}{W} + c \frac{dE_t}{dt}} ,$$

mais

$$i = C \frac{dE_t}{dt} ;$$

ce qui donne

$$\frac{dE_t}{dt} = \frac{i}{C}$$

et

$$ri = E_o - E_t ;$$

enfin,

$$i = \frac{E_o - E_t}{r} .$$

L'expression $c \frac{dE_t}{dt}$ devient par substitution d'abord :

$$\frac{c \cdot i}{C} , \text{ puis : } \frac{c (E_o - E_t)}{C r} .$$

En substituant dans l'équation

$$r = \frac{E_o - E_t}{\frac{E_o - E_t}{W} + c \frac{dE_t}{dt}},$$

l'expression $c \frac{dE_t}{dt}$ par sa valeur $\frac{c(E_o - E_t)}{Cr}$,

$$\text{nous obtenons } r = \frac{E_o - E_t}{\frac{E_o - E_t}{W} + \frac{c(E_o - E_t)}{Cr}};$$

en simplifiant par $E_o - E_t$ nous obtenons

$$r = \frac{1}{\frac{1}{W} + \frac{c}{Cr}}$$

et enfin

$$r = \left(1 - \frac{c}{C}\right)W.$$

Cette équation signifie, qu'en ajoutant parallèlement à la résistance ohmique un condensateur de capacité c , la résistance apparente r présentée au courant de charge du condensateur C est plus petite que la résistance réelle W .

L'influence de la capacité électrostatique des électrodes agit donc dans un sens opposé à celle de la polarisation.

Exécution et appareils.

Pour vérifier par l'expérience le principe énoncé ci-dessus, nous avons procédé comme il suit :

Un pendule de Helmholtz, construit récemment

par M. Edelmann ¹, nous a servi d'interrupteur A et B du schéma.

Nous ne donnons pas ici la description détaillée de cet appareil. Nous admettons qu'il est suffisamment connu. Mentionnons seulement qu'un tour complet de la vis de réglage des interrupteurs correspond à un temps de 0,0001563 de seconde.

Comme chaque tour est divisé en 100 parties et que l'on peut prendre la distance maxima des deux interrupteurs égale à 110 tours, nous pouvions donc varier le temps de charge du condensateur C de 0,000001563 seconde jusqu'à 0,017193 seconde.

La valeur E_t des armatures du condensateur fut mesurée par la décharge à travers un galvanomètre balistique.

E_t est, comme nous l'avons vu, pour le même condensateur, une fonction de la résistance et du temps. Il y a donc une valeur déterminée du temps t , qui correspond à la plus grande sensibilité de la méthode.

Pour atteindre la sensibilité maxima, il suffit qu'un petit changement de la résistance produise un grand changement de E_t .

Cherchons donc l'expression mathématique, qui indique pour notre méthode les conditions de la plus grande sensibilité.

Désignons par V la vitesse du changement de E_t relative à r :

$$V = \frac{dE_t}{dr} .$$

¹ M. Th. Edelmann, Helmholtz Pendelunterbrecher Wied, Ann. 4, Folge 3, p. 274.

De l'équation (2), nous déduisons

$$(7^o) \quad V = \frac{dE_t}{dr} = E_0 \frac{t}{r^2 C} \cdot e^{-\frac{t}{rC}}$$

où

$$r = R + W.$$

La sensibilité de la méthode atteindra son maximum quand la valeur absolue de V atteindra le sien.

Si la résistance r et la capacité C sont déterminées, V est fonction seulement du temps t .

Nous avons alors :

$$(8^o) \quad \frac{d|V|}{dt} = E_0 e^{-\frac{t}{rC}} \left(\frac{1}{r^2 C} - \frac{t}{r^3 C^2} \right)$$

et

$$(9^o) \quad \frac{d^2|V|}{dt^2} = E_0 e^{-\frac{t}{rC}} \left(\frac{t}{r^4 C^3} - \frac{2}{r^3 C^2} \right) ;$$

il suit de ces deux équations que V est maximum pour

$$\frac{t}{rC} = 1.$$

En substituant dans l'équation (2) $\frac{t}{rC}$ par sa valeur nous obtenons :

$$(2') \quad E_t = E_0 - E_0 e^{-1}.$$

ou

$$\text{Log } E_0 - \text{Log } (E_0 - E_t) = \text{Log } e,$$

et enfin

$$E_t = E_0 \left(1 - \frac{1}{e} \right),$$

ou approximativement

$$(10^0) \quad E_t = 0,632 E_0 .$$

On pouvait facilement trouver, pour chaque cas particulier, la valeur du temps t remplissant la condition (10) en changeant la position réciproque de deux interrupteurs A et B.

Conformément aux principes énoncés, nous avons adopté pour les expériences la marche suivante : Un condensateur à air de capacité $C = 0,03823$ microfarades était chargé à travers une résistance

$$R = 173,96 \text{ ohms}$$

et la résistance électrolytique inconnue au moyen d'une batterie d'accumulateurs, dont le nombre des éléments pouvait être varié à volonté.

La durée de charge était réglée au moyen des deux interrupteurs du pendule de Helmholtz.

Sitôt le second des interrupteurs ouvert, nous déchargions le condensateur au moyen d'un commutateur à travers un galvanomètre balistique; nous obtenions ainsi la valeur de E_t .

Pour chaque expérience, nous avons déterminé la position des deux interrupteurs de façon à avoir — comme nous l'avons dit plus haut —

$$E_t = 0,632 E_0 .$$

Après cela, en remplaçant la résistance électrolytique par la résistance ohmique en charbon, sans self-induction, que nous avons déjà décrite, nous cherchions une valeur de celle-ci, qui donnait la même

valeur de E_t que précédemment. C'est donc, pour ainsi dire, un procédé par substitution.

Nous avons souvent vérifié pendant notre travail, si la principale condition d'exactitude de nos mesures successives

$$E_o = \text{Const.}$$

était remplie.

En réalité, la batterie d'accumulateurs conservait très bien sa charge.

Pour que notre méthode soit exacte, il faut pouvoir négliger l'influence de la polarisation des électrodes et l'influence de la capacité électrostatique du condensateur formé par les électrodes. La théorie développée plus haut montre, qu'il faut pour cela que les rapports $\frac{C}{K}$ et $\frac{c}{C}$ soient négligeables vis-à-vis de l'unité.

La cuve électrolytique, dans laquelle on mesurait la résistance de l'électrolyte devait donc avoir une grandeur telle qu'elle remplisse, par rapport à notre condensateur C les conditions imposées.

Nous avons choisi la forme, qui a été proposée par M. Kohlrausch ¹. Les électrodes, de forme carrée, en lames de platine de $\frac{1}{10}$ mm. d'épaisseur, avaient chacune comme surface environ 370 mm².

La distance entre les deux électrodes parallèles était de 0,9 cm.

En calculant avec ces dimensions la capacité électrostatique des électrodes dans l'air, nous voyons qu'elle ne dépasse pas $7,5 \cdot 10^{-7}$ microfarades. En ad-

¹ Wissenschaftliche Abhandlungen der Phys. Techn. Reichs. A. **III**, p. 169. — 1900.

mettant une constante diélectrique égale à 81, ce qui n'est vrai que dans le cas où l'on emploie l'eau comme électrolyte, la capacité ne dépasse pas $6,10^{-5}$ microfarades. Le rapport $\frac{C}{C}$ ne sera jamais plus grand que $\frac{1}{600}$. Si nous nous contentons de cette précision nous pouvons négliger l'erreur provenant de la capacité des électrodes.

L'influence de la polarisation peut aussi facilement être calculée. Nos électrodes étaient en platine poli; nous ne les avons pas couvertes de noir de platine — ce qui diminue la polarisation — afin d'éviter l'action décomposante du noir de platine sur certains liquides organiques.

Vu la grandeur des résistances mesurées, la correction ΔW pouvait être négligée.

Nous savons, d'après les recherches de M. Wien, que ΔW ne dépasse pas la valeur de quelques ohms.

Le rapport $\frac{C}{K}$ peut être aussi évalué au moyen de chiffres trouvés par M. Wien.

Celui-ci donne ¹ dans son travail, comme valeur de K . cm^{-2} pour des électrodes en platine poli, 48 microfarades. Les deux électrodes de $3,7 \text{ cm}^2$ de surface, considérées comme un condensateur en série, nous donnent, d'après les chiffres de M. Wien, une capacité de 88 microfarades. Le rapport $\frac{C}{K}$ n'est donc pas supérieur à $\frac{0,03823}{88}$, soit 0,0005. Nous étions donc en droit de négliger l'influence de la polarisation.

¹ L. c.; p. 65.

Toutes ces considérations théoriques étant terminées, il nous reste à voir, si notre méthode donne en pratique des résultats satisfaisants. Dans ce but, nous étions obligés d'effectuer une série des mesures en variant les conditions d'expérience. Les études préliminaires furent faites sur de l'alcool pur comme électrolyte.

Elles démontrèrent qu'avant tout, on devait éviter les erreurs provenant du changement de température. C'est pourquoi la cuve électrolytique renfermant l'alcool a été introduite dans un thermostat de forme spéciale. Nous n'avons pu nous servir du thermostat d'Ostwald, employé habituellement dans les mesures de ce genre. Dans ce thermostat on plonge, comme on le sait, la cuve électrolytique dans de l'eau, maintenue à une température déterminée par un petit brûleur à gaz, autorégulateur.

Nous étions obligés, dans nos expériences, de maintenir un isolement parfait des parois de la cuve électrolytique, ce qui ne serait pas possible si la cuve était plongée dans l'eau. Nous avons donc construit un thermostat à pétrole, chauffé par une résistance électrique. Il était facile de maintenir la température constante à $0,02^{\circ}$ près. Les expériences nous ont démontré qu'il ne suffisait pas de maintenir constante la température extérieure de la cuve.

Vu la grande résistance du liquide, nous avons remarqué, qu'après quelques expériences consécutives, le liquide, se trouvant entre les électrodes, s'échauffait par le passage du courant, dans une mesure suffisante pour fausser nos expériences. Nous avons donc employé un agitateur à palettes en verre pour remuer

fortement le liquide après chaque expérience. Dans ces conditions, nous avons obtenu des résultats, qui concordaient très bien entre eux.

Les plus grandes différences entre les résultats successifs ne dépassent pas 0,3 %.

Nous avons aussi exécuté une série de mesures en variant la force électromotrice employée, ainsi que la capacité du condensateur C. Tous les résultats étaient en parfait accord avec la théorie que nous avons développée. Cependant, tout cela ne nous paraissait pas suffisant et nous nous sommes efforcé de démontrer directement l'exactitude de notre méthode. Dans ce but, nous avons mesuré la résistance de l'eau non distillée, prise au robinet de la conduite d'eau du laboratoire de physique de l'Université de Fribourg. Cette eau possède une conductibilité électrique K de l'ordre 10^{-5} . Nous pouvions donc très facilement mesurer, soit par la méthode de Kohlrausch, soit par notre méthode, la résistance de notre cuve, remplie d'eau. Le tableau suivant donne les résultats de ces mesures à la température de 14,55°.

Tableau 2.

Méthode de Kohlrausch	Notre méthode
$r = 12430$	$r = 12476$
$r = 12437$	$r = 12486$
$r = 12430$	$r = 12456$
$r = 12411$	$r = 12456$
$r = 12427$ moyenne $r = 12469$	
Différence = 42 ohms, soit 0,33 %	

Nous voyons donc que la différence entre les résultats obtenus par la méthode de Kohlrausch et par la nôtre ne dépasse pas $\frac{1}{3}\%$. Ce tableau est, à d'autres points de vue, très instructif. Nous voyons que partout les chiffres obtenus par notre méthode sont plus grands, que ceux obtenus par la méthode de Kohlrausch. Cela s'explique très simplement en considérant l'influence de la capacité.

Dans notre cas, cette influence est négligeable, comme nous l'avons déjà démontré. Par la méthode de Kohlrausch, à la place de la résistance réelle w , nous mesurons la résistance ¹.

$$r = \frac{w}{\sqrt{1 + c^2 w^2 a^2}}$$

a étant égale à $\frac{2\pi}{T}$, ou T est la période du courant alternatif employée.

Dans le cas d'une résistance relativement grande, comme celle que nous avons mesurée, l'erreur peut devenir appréciable.

D'ailleurs, remarquons, que notre méthode donne des résultats qui concordent entre eux aussi bien que ceux donnés par la méthode de Kohlrausch.

Conductibilité de l'acide trichloracétique dans les solutions alcooliques.

Comme première application de la méthode, nous avons entrepris l'étude de la conductibilité électrique

¹ Kohlrausch et Holborn. l. c., p. 70.

de l'acide trichloracétique, dissous dans l'alcool éthylique.

A côté des dissolutions aqueuses, étudiées à fond au point de vue de la conductibilité électrique, les dissolutions alcooliques offrent beaucoup d'intérêt. Il semble généralement que les alcools, en tant que dissolvants des électrolytes, présentent quelque analogie avec l'eau. C'est pourquoi l'étude de la conductibilité des dissolutions, soit dans l'alcool pur, soit dans des mélanges d'alcool et d'eau, a été entreprise par beaucoup de savants.

Les principaux travaux dans ce domaine sont ceux de : Fitz Patrick ¹, Vicentini ², Völlmer ³, Lenz ⁴, Schall ⁵, Arrhenius ⁶, Wakemann ⁷, Hartwig ⁸, Kabloukof ⁹, Wildermann ¹⁰, Campetti ¹¹, Zelinsky et S. Krapiwine ¹², Carrara ¹³, E. Cohen ¹⁴, et de Walker et Hambly ¹⁵.

La plupart de ces travaux s'occupent surtout des

¹ Phil. Mag. (5), **24**, p. 322, 1887.

² Mem. Acc. Torino, **36**, 1884.

³ Thèse de doctorat. Halle 1892.

⁴ Mem. de l'Ac. de St-Pétersbourg (7), **30**, 1882.

⁵ Zeit. für Phys. Chem., **14**, p. 701.

⁶ Zeit. für Phys. Chem., **9**, p. 487.

⁷ Zeit. für Phys. Chem., **11**, p. 49.

⁸ Wied. Ann., **33**, p. 58, 1888, et **43**, p. 839, 1891.

⁹ Zeit. für Phys. Chem., **4**, p. 499.

¹⁰ L. c.

¹¹ Nuovo Cimento, **35**, p. 225.

¹² Zeit. für Phys. Chem., **21**, p. 35, 1896.

¹³ Gaz. Chim. Ital., **16**, p. 1.

¹⁴ Zeit. für Phys. Chem., **25**, p. 1.

¹⁵ Trans of the Chem. Society, p. 61. 1897.

dissolutions des sels et des acides anorganiques dans l'alcool éthylique et méthylique; mais M. Wildermann a étudié spécialement la conductibilité électrique de quelques acides organiques, entre autres de l'acide trichloracétique, dissous dans de l'alcool éthylique.

Les résultats, qu'il obtient, sont des plus intéressants. Il trouve, que les dissolutions de l'acide trichloracétique dans de l'alcool éthylique suivent la loi d'Ostwald; d'après M. E. Cohen, ce serait le seul fait connu où une dissolution alcoolique suivrait cette loi.

M. Wildermann arrive à ce résultat en étudiant des dissolutions relativement concentrées et au moyen d'un calcul indirect.

Nous avons jugé intéressant d'étendre les recherches de M. Wildermann à des solutions plus diluées et de vérifier ainsi son résultat.

Nous avons employé, comme dissolvant, de l'alcool éthylique pur, mais contenant encore quelques traces d'eau dont nous n'avons pas cherché à le débarrasser, suivant ainsi le conseil de beaucoup de savants, qui l'ont employé. Il est établi, en effet, que l'alcool absolu est très peu stable; il attire très facilement l'humidité de l'air et de ce fait sa conductibilité spécifique change.

Comme il nous importait beaucoup d'avoir des résultats bien constants, nous avons préféré de travailler avec un dissolvant moins pur, mais bien défini par rapport à sa conductibilité électrique.

Cette conductibilité était à la température 18,9° égale à

$$0,318 \cdot 10^{-6}.$$

Les mesures étaient effectuées par notre méthode dans la cuve électrolytique décrite antérieurement, ayant une capacité de

$$C = 0,1151 .$$

Nous rappelons encore ici que les électrodes en platine de notre cuve n'étaient pas couvertes de noir de platine. Cette précaution a été prise à cause de l'observation faite par MM. Wildermann et Cohen relativement à l'action du noir de platine sur l'alcool éthylique. Ces savants trouvent que le noir de platine transforme l'alcool en acide acétique et cela dans des quantités qui changent notablement la conductibilité électrique de ce dissolvant.

Toutes les dissolutions ont été faites d'après le procédé de M. Kohlrausch avec la plus grande précision en partant d'une dissolution de $\frac{1}{10}$ normal. Toutes les mesures étaient effectuées dans un temps assez court pour que l'estérification ne puisse se produire.

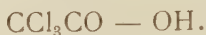
Le tableau suivant donne les résultats des mesures :

Tableau 3.

$t = 18,9^{\circ}$					
φ	w	10^6k	$10^6k'$	Λ	Λ'
$0,5 \cdot 10^6$	22700	5,097	4,779	2,548	2,389
$1 \cdot 10^6$	32290	3,565	3,246	3,565	3,246
$2 \cdot 10^6$	45630	2,523	2,204	5,046	4,409
$4 \cdot 10^6$	63740	1,806	1,488	7,224	5,951

Dans ce tableau :

φ est le nombre de centimètres cubes de la dissolution dans laquelle est contenu un gramme équivalent de



w est la résistance mesurée en ohms dans notre cuve électrolytique.

k la conductibilité spécifique en unités $\frac{1}{\text{cm.} \cdot \text{ohm}}$.

k la conductibilité spécifique égale à $k - k_1$ où k_1 est la conductibilité spécifique du dissolvant.

Λ la conductibilité moléculaire calculée d'après la formule :

$$\Lambda = k \cdot \varphi$$

Λ' la conductibilité moléculaire calculée d'après la formule

$$\Lambda' = k' \cdot \varphi$$

Nous employons, comme on le voit, les notations introduites par M. Kohlrausch. Pour comparer les chiffres obtenus par nous pour la conductibilité moléculaire spécifique avec les chiffres obtenus par M. Ostwald et ses élèves, nous sommes obligés de multiplier ces derniers par 1,063.

Dans notre tableau, nous donnons les deux valeurs de la conductibilité spécifique k et k' . D'après Arrhenius, pour obtenir la valeur exacte de la conductibilité spécifique d'un sel neutre en dissolution, il faut déduire de la conductibilité spécifique mesurée celle du dissolvant.

Kohlrausch fait la remarque qu'en procédant de cette manière, pour le calcul de la conductibilité spécifique des acides, on obtient des chiffres qui sont

plutôt trop petits. La vraie valeur doit se trouver entre les deux. C'est en nous guidant sur ces considérations, que nous préférons donner les deux valeurs afin de pouvoir les employer toutes deux dans les calculs suivants :

La loi d'Ostwald ¹ est exprimée par l'équation suivante :

$$(11^o) \quad \frac{\Lambda_{\infty}(\Lambda_{\infty} - \Lambda_v)}{\Lambda_v^2} \cdot v = K$$

où

$$v = 1000 \varphi$$

Cette (11) équation peut être mise sous la forme :

$$(11'o) \quad \frac{\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}}\right)^2}{v\left(1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}}\right)} = K$$

De cette équation, nous déduisons :

$$(12^o) \quad \frac{\Lambda_{v_1}^2}{\Lambda_{v_0}^2} = \frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda_{v_1}}{\Lambda_{\infty} - \Lambda_{v_0}} \cdot \frac{v_1}{v_0}$$

où

$$v_0 < v_1$$

correspondent à deux dissolutions de concentrations différentes.

M. Wildermann fait le raisonnement suivant :
comme

$$\Lambda_{v_1} > \Lambda_{v_0}$$

¹ Zeit. für Phys. Chem., **3**, p. 170.

il suit que

$$\frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda_{v_0}}{\Lambda_{\infty} - \Lambda_{v_1}} < 1$$

et

$$\frac{\Lambda_{v_1}}{\Lambda_{v_0}} < \sqrt{\frac{v_1}{v_0}}$$

Pour des dissolutions peu ionisées la différence entre :

$$\frac{\Lambda_{v_1}}{\Lambda_{v_0}}$$

et

$$\sqrt{\frac{v_1}{v_0}}$$

ne sera pas grande : elle doit augmenter avec la dilution. Les mesures de M. Wildermann confirment cette déduction, il y voit la vérification de la loi d'Ostwald pour les dissolutions de l'acide trichloracétique. Si nous procédons de même avec les chiffres obtenus par nous, nous trouvons le tableau suivant :

Tableau 4.

φ	$\frac{\Lambda_{v_1}}{\Lambda_{v_0}}$	$\frac{\Lambda'_{v_1}}{\Lambda'_{v_0}}$	$\sqrt{\frac{v_1}{v_0}}$
0,5.10 ⁶	1,39	1,359	1,414
1.10 ⁶	1,41	1,358	1,414
2.10 ⁶	1,43	1,349	1,414
4.10 ⁶			

Nous voyons que pour les valeurs corrigées, les prévisions de M. Wildermann se réalisent. Pour les valeurs non corrigées, le rapport :

$$\frac{\Lambda_{v_1}}{\Lambda_{v_0}}$$

au lieu de diminuer, va en croissant avec la dilution. Cette vérification de la loi d'Ostwald est très indirecte ; c'est pourquoi nous avons cherché à la vérifier encore d'une autre manière.

En appliquant l'équation (11) à deux concentrations :

$$\frac{1}{v_1} \text{ et } \frac{1}{v_2}$$

nous pouvons déduire la valeur de Λ_∞

$$\Lambda_\infty = \frac{\Lambda_{v_1} \cdot \Lambda_{v_2}^2 v_1 - \Lambda_{v_2} \cdot \Lambda_{v_1}^2 v_2}{v_1 \Lambda_{v_2}^2 - v_2 \Lambda_{v_1}^2}$$

Cette valeur de Λ_∞ doit rester constante, si la loi d'Ostwald est applicable. Malheureusement, dans notre cas, cette vérification ne peut se faire avec exactitude. L'électrolyte étant peu dissocié, la différence entre deux valeurs très rapprochées, de conductibilité moléculaire, est trop petite par rapport à Λ_∞ . Un calcul sommaire démontre qu'une différence de 1 % dans la valeur de la conductibilité moléculaire donne des différences de 30 % environ, dans la valeur de Λ_∞ .

Mais, grâce aux travaux de M. E. Cohen ¹, Kawalki ² et Campetti ³, nous avons un moyen encore plus direct pour vérifier la formule de M. Ostwald. En effet, il paraît que le rapport de Λ_{∞} pour la dissolution aqueue d'un électrolyte à Λ_{∞} pour une dissolution du même électrolyte dans l'alcool éthylique est constant.

Le tableau ci-contre semble confirmer ce fait.

Tableau 5.

Electrolyte	Λ_{∞} dans l'eau	Λ_{∞} dans l'alcool	Rapport
KC ₂ H ₃ O	94,0	30,9	0,3
KJ	121,6	46,0	0,37
LiCl	96,0	32,1	0,33
AgNO ₃	109,0	35,4	0,32
NaCl	103,0	35,9	0,35

Nous pouvons donc obtenir la valeur de Λ_{∞} pour l'alcool, en multipliant la valeur de Λ_{∞} pour l'eau par 0,34.

M. Ostwald a déterminé la valeur de Λ_{∞} pour l'acide trichloracétique, dissous dans l'eau.

Dans les unités que nous employons $\Lambda_{\infty} = 381$.

Avec cette valeur nous pouvons calculer la grandeur constante K de Ostwald.

¹ L. c., p. 5.

² Wied. Ann., **52**, p. 300.

³ L. c., p., 225.

Nous obtenons

Tableau 6.

$\Lambda_{\infty} = 129,5$				
$\varphi = \frac{v}{1000}$	$\frac{\Lambda v}{\Lambda_{\infty}}$	K	$\frac{\Lambda' v}{\Lambda'_{\infty}}$	K'
$0,5 \cdot 10^6$	0,01969	$7,91 \cdot 10^{-7}$	0,01846	$6,93 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^6$	0,02757	$7,87 \cdot 10^{-7}$	0,02510	$6,46 \cdot 10^{-7}$
$2 \cdot 10^6$	0,03896	$7,89 \cdot 10^{-7}$	0,03405	$6,00 \cdot 10^{-7}$
$4 \cdot 10^6$	0,05598	$8,24 \cdot 10^{-7}$	0,04591	$5,53 \cdot 10^{-7}$

Remarquons que les chiffres obtenus pour K au moyen des valeurs non corrigées de Λ , concordent mieux en général avec la loi d'Ostwald, que les chiffres obtenus au moyen des valeurs corrigées Λ' . Mais si les premiers vont en croissant avec la dilution, les seconds diminuent, ce qui tend à prouver que la vraie valeur de Λ est entre les deux, ce que nous avons déjà dit. Du reste, si nous comparons notre tableau avec ceux, contenus dans le travail de M. Ostwald, au moyen desquels il établit sa loi, nous voyons que pour certains corps, il existe encore des différences plus grandes, que dans notre cas entre les valeurs successives de K. Nous pouvons donc admettre, qu'avec une certaine approximation la loi d'Ostwald est suivie par l'acide trichloracétique.

Si nous admettons comme valeur vraie de K la moyenne de toutes les valeurs de K et K' multipliées par 100 (comme le fait M. Ostwald) nous obtiendrons

$$K = 7, 1 \cdot 10^{-5}$$

La constante de dissociation de l'acide trichloracétique dans l'alcool serait donc environ les $0, 5 \cdot 10^{-6}$ de la constante du même acide dans de l'eau. C'est-à-dire environ 26 fois plus petite que celle de l'acide acétique dans l'eau.

Ce qui concorde, à peu près, avec les faits observés par Menschoutkine dans son étude sur l'estérification des alcools par des acides organiques.

Conductibilité de l'acide trichloracétique dissous dans des mélanges de benzine et d'alcool éthylique.

L'influence qu'exerce sur la conductibilité électrique un corps non-conducteur, ajouté à une dissolution, a été jusqu'à maintenant très peu étudiée. Les travaux de M. R.-J. Holland ¹ et de M. Arrhénius ² surtout donnent des résultats vraiment intéressants. Toutefois, ces travaux ne s'occupent que des mélanges dans lesquels la quantité du corps mauvais

¹ Wied. Ann., **50**, p. 261.

² Zeit. für Phys. Chem., **9**, p. 87.

conducteur est relativement petite. Cela tient à ce que le non-électrolyte, ajouté à une dissolution, diminue, d'une manière générale, sa conductibilité électrique. On est amené ainsi à mesurer des résistances liquides très grandes, ce qui offrait jusqu'à présent de grandes difficultés.

Notre méthode, nous permettant de mesurer facilement ces résistances, nous avons entrepris l'étude de l'influence de la benzine sur la conductibilité des dissolutions de l'acide trichloracétique dans l'alcool éthylique. Les tableaux suivants représentent les résultats de ces recherches.

Tableau 7.

Benzine 20 % + Alcool 80 %							
$k_d = 0,247 \cdot 10^{-6}$							
$R = 464950$							
φ	w	$10^6 k$	$10^6 k'$	Λ	Λ'	$\frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_{\varphi 1}}$	$\frac{\Lambda'_\varphi}{\Lambda'_{\varphi 1}}$
$0,625 \cdot 10^6$	37050	3,11	2,86	1,94	1,79		
$1,250 \cdot 10^6$	52520	2,19	1,94	2,78	2,43	1,43	1,36
$2,500 \cdot 10^6$	71280	1,61	1,38	4,04	3,44	1,45	1,41
$5,000 \cdot 10^6$	103380	1,13	0,87	5,56	4,33	1,44	1,28

Tableau 8.

Benzène 36 % + Alcool 64 %							
$k_d = 0,179 \cdot 10^{-6}$							
$R = 641210$							
φ	w	$10^6 k$	$10^6 k'$	Λ	Λ'	$\frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_{\varphi 1}}$	$\frac{\Lambda'_\varphi}{\Lambda'_{\varphi 1}}$
$0,781 \cdot 10^6$	71652	1,61	1,43	1,25	1,11	1,50	1,43
$1,562 \cdot 10^6$	95618	1,20	1,02	1,88	1,60	1,56	1,49
$3,125 \cdot 10^6$	122201	0,94	0,76	2,94	2,38	1,37	1,22
$6,250 \cdot 10^6$	178286	0,65	0,47	4,04	2,98		

Tableau 9.

Benzène 48,8 % + Alcool 51,2 %							
$k_d = 0,148 \cdot 10^{-6}$							
$R = 777700$							
φ	w	$10^6 k$	$10^6 k'$	Λ	Λ'	$\frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_{\varphi 1}}$	$\frac{\Lambda'_\varphi}{\Lambda'_{\varphi 1}}$
$0,976 \cdot 10^6$	137200	0,84	0,69	0,82	0,67		
$1,953 \cdot 10^6$	169400	0,68	0,53	1,33	1,04	1,62	1,53
$3,906 \cdot 10^6$	200500	0,57	0,42	2,24	1,66	1,69	1,60
$7,812 \cdot 10^6$	288830	0,40	0,25	3,11	1,95	1,38	1,17

Dans ces tableaux, R est la résistance du dissolvant, composé de benzine et d'alcool, dans les proportions mentionnées en tête de chaque tableau. Les proportions sont prises en % par rapport au volume. K_d est la conductibilité spécifique du dissolvant.

φ , w, k, k', Λ , Λ' ont les mêmes significations que dans les tableaux précédents.

$$\frac{\Lambda_{\varphi}}{\Lambda_{\varphi_1}} \text{ et } \frac{\Lambda'_{\varphi}}{\Lambda'_{\varphi_1}},$$

sont les rapports de la conductibilité moléculaire de deux dissolutions, dont le rapport de concentration est $\frac{1}{2}$.

Les chiffres du tableau montrent que la conductibilité moléculaire de l'acide trichloracétique dans un dissolvant composé d'alcool éthylique et de benzine est toujours plus petite, que la conductibilité moléculaire du même acide dissous dans de l'alcool pur.

Ces résultats concordent avec ceux, que trouve Arrhénius pour les dissolutions dans les mélanges d'eau et de différents corps non-conducteurs. Ils concordent aussi avec ceux indiqués par Holland pour des mélanges d'alcool méthylique avec de la benzine, du tolluol, du xylol, du styrol, de la thérébentine, de la glycérine et de l'éther éthylique.

Considérons les rapports

$$\frac{\Lambda_{\varphi}}{\Lambda_{\varphi_1}} \text{ et } \frac{\Lambda'_{\varphi}}{\Lambda'_{\varphi_1}}.$$

Nous voyons, que souvent ils dépassent de beaucoup la valeur

$$\sqrt{\frac{\varphi_1}{\varphi_2}}$$

Il s'ensuit, que dans le cas de ces dissolutions, comme nous l'avons déjà dit dans le chapitre précédent, la loi d'Ostwald ne peut être appliquée.

Dans son travail, M. Arrhénius donne une formule qui doit représenter la conductibilité d'un corps dissous dans un mélange d'eau et d'un liquide non-conducteur, en fonction de la conductibilité du corps dissous dans l'eau pure.

Cette formule est :

$$(13) \quad k = k_0 \left(1 - \frac{a}{2} x\right)^2 .$$

Dans cette (13) équation, k est la conductibilité du corps dissous dans le mélange,

k_0 conductibilité de la dissolution aqueuse,

a une constante,

x le $\frac{v}{v_0}$ du volume du corps non-conducteur, faisant partie du mélange.

Holland trouve que, dans les limites qu'il a étudiées, cette formule peut s'appliquer à des dissolutions dans un mélange où l'eau est remplacée par l'alcool méthylique. Le tableau ci-dessous donne les résultats de ses recherches.

Tableau 10.

Dissolution dans l'alcool méthylique	k observé	a ₁₀ calculé	$k=k_0\left(1-\frac{a}{2}x\right)^2$
0,01 NaCl	649,9	—	—
5 % acéton	631,6	—	632,1
10 % »	614,7	0,0055	—
15 % »	597,4	—	597,5
5 % alcooléthylique	597,7	—	598,5
10 % »	549,4	0,0161	—
15 % »	501,5	—	501,1
0,0 KNO ₃	754,1	—	—
5 % benzine	685,6	(0,0186)	687,2
10 % »	623,2	0,0181	—
15 % »	557,4	(0,0187)	562,6
20 % »	498,9	(0,0186)	505,0
0,01 NaNO ₃	717	—	—
5 % benzine	654,3	(0,0178)	656,8
10 % »	599,4	0,0171	—
15 % »	542,1	(0,0174)	544,3
20 % »	487,6	(0,0175)	492,0

Il était donc très intéressant de faire un calcul analogue pour nos dissolutions.

Pour cela, nous étions obligés de calculer par interpolation les valeurs de k'_0 qui correspondent à k' observé.

De ces deux valeurs et des valeurs de x nous avons calculé chaque fois la valeur de la constante a .

Le tableau 11 présente les résultats de ces calculs.

Tableau 11.

$k' = k'_0 \left(1 - \frac{a}{2} x\right)^2$				
$m. 10^4$	$10^6 k'$	$10^6 k'_0$	a	x
16	2,86	4,46	0,020	20 %
12,8	1,43	4,20	0,023	36 %
10,24	0,69	3,58	0,023	36 %
8,0	1,94	3,27	0,023	20 %
6,4	1,02	2,92	0,023	36 %
5,12	0,53	2,62	0,023	36 %
4	1,38	2,30	0,023	20 %
3,2	0,76	2,01	0,021	36 %
2,56	0,42	1,82	0,021	36 %

m est la concentration en équivalent; les autres désignations ont été déjà expliquées.

Nous remarquons que les dissolutions étudiées par nous suivent la loi d'Arrhénius, résultat qui nous paraît assez intéressant, vu la grande quantité du liquide non-conducteur que nous avons ajouté.

CONCLUSION

Pour finir, nous pouvons récapituler les résultats du présent travail comme il suit :

1° Une étude critique des méthodes dites électrométriques nous a permis de démontrer, que ces méthodes ne sont pas applicables à la mesure de la conductibilité des mauvais conducteurs liquides.

2° Nous avons élaboré une nouvelle méthode, très facile à appliquer et qui permet de pousser l'exactitude des mesures très loin ; elle a aussi l'avantage de pouvoir calculer à l'avance les erreurs provenant de différentes causes.

3° En appliquant la méthode à la mesure de la conductibilité moléculaire de l'acide trichloracétique dans l'alcool éthylique, nous avons vérifié la loi d'Ostwald.

4° Nous avons calculé pour la première fois, par une méthode électrique, la valeur d'une constante de dissociation dans un autre liquide que l'eau comme

dissolvant. Cette valeur pour l'acide trichloracétique dissous dans l'alcool éthylique est :

$$K = 7,1.10^{-5}.$$

5° L'étude de plusieurs dissolutions de l'acide trichloracétique dans des mélanges d'alcool éthylique et de benzine nous a permis de vérifier la loi d'Arrhénius

$$k = k_0 \left(1 - \frac{a}{X}\right)^2$$

applicable à des mélanges ayant une haute teneur de corps non-conducteur.



CURICULUM VITAE

Je suis né le 5 octobre 1877, à Nowo-Radouesk, comme fils de M. Antoine Zdanowski, ingénieur des mines de charbon, et de sa femme Eléonore, née Han. J'ai passé les premières années de mon enfance successivement à Dombrowa et à Miechów. J'ai suivi les classes inférieures à l'Ecole réelle privée de M. Wilkoszewski à Kielce et les classes supérieures à l'Ecole réelle privée de M. Górski, à Varsovie.

En 1897, j'ai terminé ces classes après avoir subi avec succès mes examens et obtenu mon certificat de sortie.

Dans le courant de l'automne de la même année, je me suis fait inscrire comme auditeur libre à l'Ecole Polytechnique de Lemberg, tout en me préparant pour les examens de maturité de l'Etat autrichien. — C'est à l'Ecole réelle supérieure impériale et royale de Cracovie, devant la Commission de l'Etat, que les examens ont eu lieu et, les ayant passés avec succès, ladite Ecole m'a délivré le diplôme d'usage.

En automne 1898, je me suis inscrit comme étudiant des sciences à l'Université de Fribourg et j'ai terminé mes études ainsi que ma dissertation au printemps 1903.

